

LEADLESS ELECTROCONDUCTIVE RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP9241420 (A)**Publication date:** 1997-09-16**Inventor(s):** NAKAZAWA KEIICHI**Applicant(s):** ASAHI CHEMICAL IND**Classification:**

- international: **C08J5/00; C08K3/02; C08K3/08; C08K7/00; C08K7/04; C08L101/00; C08L101/00; C08J5/00; C08K3/00; C08K7/00; C08L101/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/00; C08K7/04; C08J5/00; C08K3/08**

- European:

Application number: JP19960051637 19960308**Priority number(s):** JP19960051637 19960308**Abstract of JP 9241420 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition, composition, comprising a thermoplastic resin, an electroconductive fiber and a specific low-melting metal in a specific proportion, capable of retaining electromagnetic wave shielding effects, excellent in long-term characteristics and environmental compatibility without eluting lead and useful as housings, etc., of various electronic devices.; **SOLUTION:** This leadless electroconductive resin composition comprises (A) 30-98wt.% thermoplastic resin such as a polyphenylene ethereal resin, a polystyrene-based resin, an acrylonitrile-butadienestyrene resin, a polycarbonate resin or a blended material thereof, (B) 1-50wt.% electroconductive fiber such as a metallic fiber (e.g a copper fiber, a brass fiber, a stainless steel fiber, an aluminum fiber or a nickel fiber) and (C) 0.1-30wt.% low-melting metal without containing lead (e.g. an In-Sn alloy, an In-Bi alloy or an Sn-Ag alloy) and, as necessary, further (D) a flux in an amount of 0.1-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. component C.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-241420

(43)公開日 平成9年(1997)9月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 7/04	K C J		C 0 8 K 7/04	K C J
C 0 8 J 5/00	C E Z		C 0 8 J 5/00	C E Z
C 0 8 K 3/08	K A B		C 0 8 K 3/08	K A B
// C 0 8 L 101/00			C 0 8 L 101/00	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-51637

(22)出願日 平成8年(1996)3月8日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 中沢 桂一

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 鉛フリー導電性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 電磁波シールド効果があり、長期特性に優れ、鉛の溶出がなく従来のものに比べて環境に対して良好である導電材料を提供する。

【解決手段】 (A)熱可塑性樹脂30～98重量%、(B)導電性繊維1～50重量%、(C)鉛を含有しない低融点金属0.1～30重量%からなる導電性樹脂組成物及びその成形体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)熱可塑性樹脂30～98重量%、(B)導電性繊維1～50重量%、(C)鉛を含有しない低融点金属0.1～30重量%からなることを特徴とする導電性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1の導電性樹脂組成物および(D)フラックス0.1～10重量部(低融点金属100重量部に対し)からなることを特徴とする導電性樹脂組成物。

【請求項3】 導電性繊維が金属繊維であることを特徴とする請求項1、2記載の導電性樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂およびこれらのブレンド物からなることを特徴とする請求項1、2および3記載の導電性樹脂組成物。

【請求項5】 難燃剤を含むことを特徴とする請求項1、2、3、4および5記載の導電性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1、2、3、4および5記載の導電性樹脂組成物よりなることを特徴とする成形体。

【請求項7】 請求項6記載の導電性樹脂成形体がハウジングであることを特徴とする導電性樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は導電性樹脂組成物およびその成形体に関する。更に詳しくは、マイクロコンピュータ、携帯電話等の電子装置のハウジング及び内部部品、テレビ、ビデオ、ラジオ、エアコンなどの家電機器のハウジング及び内部部品、液晶表示装置のハウジング及び内部部品などの弱電機器、電子機器等の導電性樹脂組成物および成形体に係る。

【0002】特に電磁波シールド材料として最適に用いられる。

【0003】

【従来の技術】電磁波遮蔽材料は様々な電気電子機器の内部部品外装部品等に用いられているが例えばマイクロコンピュータに関しては、近年、目覚ましく普及し、ますます広い分野に用いられている。マイクロコンピュータはクロック信号発生用として高周波発信器を内蔵しておりまたパルス状波を扱うため、高周波成分を多く含み、そのため、周辺のテレビや各通信機等の電子機器への妨害を与える。

【0004】一方マイクロコンピュータの多くは、可搬式であり、どこにでも運搬および設置することができるが、設置される条件によっては周辺の機器等から発生する強いパルス状電波(例えば火花放電により発生するもの)に直接コンピュータ回路が曝され、これによりコンピュータが誤動作する。これらの状況に鑑みこの対策として、電気回路的に考慮し、不要電波のふく射を少なくし、外部パルスの影響を受けにくくする方策がとられて

いるが、これにも限度があり、やはりマイクロコンピュータを包囲するハウジングに電磁波遮蔽効果を持たせることが行われている。その中でもこのようなハウジングとしては、量産性、デザインの自由度経済性、軽量性の観点から熱可塑性樹脂製のものが多く用いられており、これに電磁波遮蔽性を付与するために多くの方策が行われている。

(1)メッキ、塗装、溶射、箔接着等の方法で熱可塑性樹脂成形体の内・外表面に導電性の電磁波遮蔽層を設ける。

(2)金網や金属箔等の電磁波遮蔽効果を有する物質を予め成形用金型に装着しておき、熱可塑性樹脂の成形操作により一体化して電磁波遮蔽性成形体を得る。

(3)金属粉、カーボン粉、金属箔、金属繊維、カーボン繊維等の導電性物質を混和した熱可塑性樹脂により成形し電磁波遮蔽性成形体を得る。

【0005】しかしながらこれらの方策のうち(1)の方法については、熱可塑性樹脂成形体と電磁波遮蔽層との密着強度を向上させるため、高価な材料の使用や、高価な設備の導入を必要としていた。また(2)の方策については、金網等の層が成形工程の可塑化した合成樹脂の流動による移動、変形、破断を防止するため、高価な設備の導入を必要としていた。

【0006】一方(3)の方策は、金属やカーボン繊維やフレークを混入すると電磁波遮蔽効果の向上には特に効果的であることは周知の事実である。しかし、長期特性の信頼性のさらなる向上が必要であった。これを解決するために、例えば、特公平6-47254号公報には銅繊維及び低融点金属から成る導電性充填剤の表面に熱可塑性樹脂層を被覆形成一体化したペレット状のマスターペレットと、熱可塑性樹脂ペレットを配合したことを特徴とする導電性樹脂組成物の発明が記載されている。この発明の実施例および比較例によればSn60%、Pb40%の低融点金属をいれることにより、80℃×3000時間経過後の電磁波シールド効果が改善されている。さらに、特開昭60-189106号公報には熱可塑性樹脂とニッケル、スズ、ハンダ合金等の金属メッキ層を有する長繊維状導電性充填剤とを主成分とし、前記金属メッキ層を有する長繊維状導電性充填剤の配合量が熱可塑性樹脂に対して5～40重量%である事を特徴とする導電性成形材料に関する記載がある。その他、種々の提案が鉛を成分として含有する低融点金属についてなされている。

【0007】しかし、鉛は廃棄された際、酸性雨等で溶出されて地下水等を汚染するおそれがあるため、産業廃棄物法では溶出試験で3ppm以上の鉛が検出されると遮断されたコンクリート製処分場へ廃棄することが義務づけられている。鉛は消化器や呼吸器から摂取され蓄積すると中毒になるおそれがある。又、各国で酸性雨の被害は大きく、アルカリ性土壌である日本でも近年その被害

害が報告されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、電磁波遮蔽効果が高く、長期特性にも優れ、鉛の溶出が無い、弱電機器、電子機器等の導電性樹脂成形体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂の射出成形において、(A)熱可塑性樹脂30～98重量%、(B)導電性繊維1～50重量%、(C)鉛を含有しない低融点金属0.1～30重量%、からなる導電性樹脂組成物及びその成形体に関する。

【0010】以下本発明について詳しく説明する。本発明に用いる熱可塑性樹脂としては、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂を挙げることができる。

【0011】更に、これら樹脂を主体としたブレンド物等も本発明に使用することができる。例えば、ポリフェニレンエーテルを配合したポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂とのブレンド物等は良好に使用できる。これらの樹脂の射出成形品は性能と経済性のバランスが極めて良く、ハウジングに好適である。更に、これらの樹脂に、各種強化剤や各種充填物を配合することができる。例えば、上記の樹脂にガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、アスベスト、炭酸カルシウム、木粉等の1種又は2種以上を配合することができる。

【0012】また、これらの樹脂には難燃剤を含むことがより好ましく、有機リン化合物、無機リン化合物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ハロゲン化合物等が挙げられる。有機リン化合物の例としては、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩等が挙げられる。無機リン化合物の例としては、ポリリン酸アンモニウムなどに代表される無機系リン酸塩などが挙げられる。

【0013】本発明に用いる熱可塑性樹脂中に混入する導電性充填材としては、金属繊維、金属箔、金属フレーク、金属粉、カーボン粉、カーボン繊維、金属メッキ、金属蒸着もしくは金属溶射したカーボン繊維又はガラス繊維、金属メッキを施したマイカ、導電性物質で処理された有機繊維等を挙げることができる。導電性充填材としては、金属繊維が好ましい。

【0014】金属繊維の例としては、銅繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維、ニッケル繊維等が挙げられ、これらは伸線引き抜き法、溶融紡糸法、コイル材切削法、びびり振動切削法、ワイヤ切削法等の方法により得ることができる。又、これらの金属繊維を

チタネートカップリング剤等で表面処理したものでも良い。

【0015】これらの導電性繊維の含有量は、1～50重量%、好ましくは3～40重量%、さらに好ましくは5～35重量%である。導電性能の必要に応じて適宜添加される。本発明において用いる鉛を含有しない低融点金属とは、500℃以下、好ましくは400℃以下、更に好ましくは350℃以下の融点を持つ金属単体、および混合物を指す。その中でも、鉛を含有しない物を指し、好ましくは鉛、水銀、カドミニウム、タリウム、砒素を含まないものである。

【0016】すなわち、Sn、Bi、Zn、In単体及びSn-A-X-Y系、In-A-X系で表される合金である。(ここでAはIn、Bi、Ag、Cu、Sb、Zn、Au等であり、X及びYは添加しないか、添加する場合は、Ag、Cu、In、Bi、Sb等である。)具体例として、Sn単体、Bi単体、Zn単体、Sn-Bi-X系、Sn-In-X系、Sn-Ag-X系、Sn-Bi-X系、Sn-Zn-X系、Sn-Ag-X系、Sn-Sb-X系等を上げることができる。ここで、Xはなにも添加しないか、又は他の金属の添加を意味する。これらの金属の内好ましいものは、Sn-Bi-X系、Sn-In-X系、Sn-Ag-X系、Sn-Bi-X系、Sn-Zn-X系、Sn-Ag-X系、Sn-Sb-X系である。

【0017】これらの低融点金属の例をさらに具体的に挙げれば、48Sn-52In(融点117℃)、43Sn-57Bi(融点139℃)、Sn-Ag例えば千住金属工業株式会社製品番220(96.5Sn-3.5Ag)(融点221℃)、Sn-Cu例えば千住金属工業株式会社製品番230(融点227℃)、Sn-Ag-Cu例えば千住金属工業株式会社製品番7027(融点216～220℃)千住金属工業株式会社製品番7047(融点216～323℃)Sn-Ag-(Bi、Sb)、Sn-Sb-Cu例えば千住金属工業株式会社製品番9028(232～321℃)、97In-3Ag(融点143℃)、Sn-In-(Ag、Cu)、Sn-Bi-(Ag、Cu、In)例えばSn-Ag-Bi-Cu千住金属工業株式会社製品番7046、Sn-Zn-(In、Bi、Ag)、Sn-Ag-(Bi、Sb、Cu)、50Sn-50Sb(融点235～240℃)、20Sn-80Au(280℃)等を上げることができる。これら金属及び合金は、単独又は2種類以上組合わせて用いられる。さらに、5%以下の微量成分として他の金属が含まれていても良い。これらは例示にすぎず、低融点金属で鉛を含有しないものは本願の権利範囲である。であるから、これらのものをベースにして鉛以外の微量成分を追加したものも範囲に含む事は明白である。これらの低融点金属の形状は、粒状、線状、粉体状、棒状いずれでも良い。

【0018】これらの、低融点金属の添加量は、0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%、更に好ましくは1～10重量%である。30重量%を越えて添加すると低融点金属が遊離し樹脂の物性及び外観を損なうために好ましくない。本発明において用いるフラックスとは、一般に使用されている有機酸系のステアリン酸、乳酸、オレイン酸、グルタミン酸、ラウリル酸や樹脂系のロジン、活性ロジン、植物性の松ヤニ、油脂等が挙げられる。ハロゲンを含むフラックスは金型腐食等起こすので好ましくない。本発明においてフラックスは任意成分である。スフラックスを配合する場合は、低融点金属100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは1～8重量部添加する。

【0019】本発明の樹脂組成物には、その特徴を損なわない範囲で、各種の安定剤、可塑剤、滑剤、例示した以外の難燃剤、顔料、無機充填剤等を公知の方法に従い適宜添加して用いる事ができる。本発明における導電材料を電磁波シールド材料として用いる場合は、少なくとも電磁波遮蔽効果が10dB以上あることが必要であり、好ましくは20dB以上、さらに好ましくは30dB以上ある必要がある。

【0020】本発明の導電性材料の具体的な材料の使用例としては、テレビ、携帯電話、パソコン、ファミコン、ゲーム機、エアコン、複写機、電子レンジ、電子回路を有する医療機器等のハウジング、内部部品、回路を覆う部材等又は自動車の電子機器を覆う材料等に適している。本発明の樹脂組成物から、電磁波シールド部材を成形する方法に関しては、特に限定の必要はなく通常行われている射出成形機による成形、または熔融プレスによる方法、真空成形、多層成形を含むシート成形等が用いられる。また、原料についても成形品の段階で本発明になっていれば良く、熱可塑性樹脂と導電性繊維と低融点金属を単純に混ぜて使用しても良く、熱可塑性樹脂／導電性繊維と低融点金属を混ぜ使用しても良く、導電性繊維／低融点金属と熱可塑性繊維を混ぜ使用しても良く、熱可塑性樹脂／導電性繊維と熱可塑性樹脂／低融点金属を混ぜ使用しても良く、熱可塑性樹脂／導電性繊維／低融点金属と熱可塑性樹脂／導電性繊維と熱可塑性樹脂を混ぜ使用しても良い。この際、熱可塑性樹脂／導電性繊維、熱可塑性樹脂／低融点金属、熱可塑性繊維／導電性繊維／低融点金属等の作製の方法の例として、熱可塑性繊維で連続線状にした導電性繊維及びまたは低融点金属繊維を被覆した後カットすることにより粒状化することができ、これと熱可塑性樹脂のペレットを混合して用いる方法、低融点金属で導電性繊維を束ね、これをカットして熱可塑性樹脂のペレットと混合して用いる方法、等を挙げることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】実施例に用いた測定方法を説明する。

〔1〕電磁波シールド効果の測定

アンリツ株式会社製スペクトロアナライザーMS623A測定器及びトラッキングジェネレータMH628Aを用いて電波暗箱の中で100×100×2mmの平板試験片で、周波数100から1000MHzの周波数範囲で測定し500MHzの減衰値で表す。

〔2〕長期特性の測定

成形品を温度70℃、湿度70%の恒温恒湿槽に入れ100日暴露した後、①と同様に電磁波シールド性をdBで測定し、その保持率で表す。

〔3〕溶出試験

成形品を1mm～2mmのチップに粉碎し、これを溶出液と重量比10%の割合で混合し、振とう機で連続6時間振とうし、溶出した鉛の量を原子吸光法により測定する。溶出液は0.1mol/lの酢酸と0.0643mol/lの水酸化ナトリウムを1000mlの純水に溶かした液を用いた。

【0022】実施例で使用する原材料の種類及び作製方法を以下に示す。

①変性ポリフェニレンエーテル樹脂

旭化成工業株式会社製、ザイロン240Z、表1中PPE/PSと略す。

②PC/ABS（ポリカーボネート樹脂とABS樹脂とのブレンド物） 宇部サイコン株式会社製、サイコロIC280、表1中PC/ABSと略す。

③HIPS（ゴム強化ポリスチレン樹脂）

旭化成工業株式会社製、難燃ポリスチレンVS40、表1中HIPSと略す。

④本実施例で用いる金属繊維マスターペレットの調整 EMC 1992.11.5. <No.55> p78～82に記載されている方法すなわちコイル材切削法により円換算直径30μmに切削した。

【0023】表1中に記載の各々の材質の金属繊維50本、及び線状の低融点金属（表1中記載の場合によってはロジン系のフラックスを含む）を押出機のダイスを通して表面に熱可塑性樹脂を被覆する。これをペレタイザーで繊維方向に5mmの長さに切断して金属繊維マスターペレットとする。表1記載の低融点金属は以下の通りである。

・#7046：千住金属工業株式会社製 品番7046（Sn-Ag-Bi-Cu系；溶融温度189～214℃）

・#220：千住金属工業株式会社製 品番220（Sn-Ag系；溶融温度221℃）

・#7027：千住金属工業株式会社製 品番7027（Sn-Ag-Cu系；溶融温度216～220℃）

・#230：千住金属工業株式会社製 品番220（Sn-Cu系；溶融温度227℃）

・Sn/Pb：通常のSn63%-Pb37%のハンダ。

【0024】

【実施例1～10】金属繊維マスターペレットを、表1中に示した配合割合で各熱可塑性樹脂と混合し、射出成形機（オートショット50B ファナック社製）を用いて、シリンダー温度をPPE/PSは270℃、PC/ABSは250℃、HIPSは240℃に各々設定し、金型温度を50℃にし、100×100×2mmの平板

試験片を成形する。この成形品を用いて各種の試験に供する。

【0025】

【比較例1～3】Sn/Pbの低融点金属を用いた他は実施例と同様に実施した。比較例1は実施例1に、比較例2実施例9に、比較例3は実施例10に各々対応する。

【0026】

【表1】

		実 施 例										比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
樹脂組成														
(A) 樹脂種		PPE/PS	PPE/PS	PC/ABS	PC/ABS	HIPS	PPE/PS	PPE/PS	PPE/PS	PPE/PS	PPE/PS	PPE/PS	PPE/PS	PPE/PS
添加量	重量%	78.0	78.0	78.0	78.0	78.0	78.0	78.0	78.0	76.0	76.0	78.0	76.0	76.0
(B) 導電性繊維		銅	黄銅	銅	黄銅	銅	黄銅	黄銅	黄銅	黄銅	黄銅	銅	黄銅	黄銅
添加量	重量%	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.0	19.0	19.5	19.0	19.0
(C) 低融点金属		#7046	#7046	#7046	#7046	#7046	#220	#7027	#230	#7046	#7046	Sn/Pb	Sn/Pb	Sn/Pb
添加量	重量%	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5.0	2.5	2.5	5.0	2.5
(D) フラックス		ロジン系	ロジン系	ロジン系	ロジン系	ロジン系	ロジン系	ロジン系	ロジン系	ロジン系	ロジン系	—	ロジン系	ロジン系
添加量	重量部	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.25	0.00	0.13	0.25	0.00
特性														
電磁波シールド効果	dB	52	50	53	54	47	48	50	49	52	49	53	50	48
長期特性	%	93	95	92	93	92	95	98	97	96	73	86	89	65
溶出試験	ppm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	45	89	54

【0027】

【発明の効果】本発明の導電性樹脂組成物及び成形体は電磁波シールド効果を保持し、長期特性に優れ、鉛の溶

出がなく従来のものに比べて環境に対しても良好である。